

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008320202 WPI Acc No: 90-207203/27  
XRAM Acc No: C90-089856

**Novel epoxy! resin with low viscosity - contains epoxy!-radical-contg.  
oxycyclohexane skeleton(s) and organic cpd. residual radical**

Patent Assignee: (DAIL ) DAICEL CHEM IND KK

Number of Patents: 002

Number of Countries: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 2140219	A	900529	9027	(Basic)
JP 96022902	B2	960306	9614	

Priority Data (CC No Date): JP 88294442 (881121)

Applications (CC,No,Date): JP 88294442 (881121)

Filing Details: JP96022902 Based on JP 2140219

Abstract (Basic): JP 2140219

Epoxy resin is respresented by formula (I) where all or a part of X are composed of an epoxy-radical-contg. oxycyclohexane skeleton of formula (II). At least 1 of the skeleton (II) are contained. Y is OH or residual radical of organic carboxylic acid ester. R = organic cpd. residual radical with 'el' pieces of active H, n1, n2 n1 are 0 or integra 1-100. Sum is 1-100. 'el' = integer 1-100.

R is alcohols, phenols, carboxylic acids, amines, thiols..  
Alcohols are methanol, hexanol, benzyl alcohol, ethyleneglycol, 1,4-butanediol, phenol, hydroquinone, bisphenol A, acetic acid, maleic acid, terephthalic acid, methylamine, toluenediamine, methylmercaptane, ethylene glycol dimercapto-propionate, poly-vinylalcohol, starch, cellulose, alkyd resin.

ADVANTAGE - Prod. has low viscosity and good resistance to water.  
End-esterified epoxy resin gives much less viscosity yet with high melting pt. than with end OH. @ (9pp Dwg.No.0/0)@

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

④公開 平成2年(1990)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

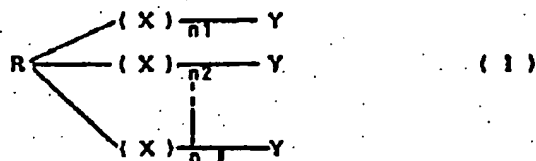
出 願 昭63(1988)11月21日

⑦発 明 者 酒 井 勝 寿 広島県大竹市玖波6丁目8-5  
⑦出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地  
社 会 社

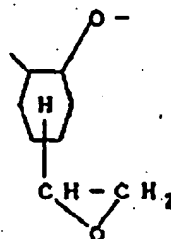
エボキシ樹脂

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式 (1)



〔但し、一般式(Ⅰ)においてXはその全てまたは一部が下記一般式(Ⅱ)で表わされるエポキシ基を有するオキシシクロヘキササン骨格で構成され、該骨格(Ⅱ)が少なくとも1分子中に1個以上含まれることが必須である、YはOH(ただし、開始剤がOHまたはCOOHを有していないアミンの場合にはH)、または有機カルボン酸エステル残基を表わし、少なくとも1分子中に1個以上の該残基を含む、



( 11 )

R は J ケの活性水素を有する有機化合物残基、  
n1、n2 …… nj は 0 又は 1 ~ 100 の整数で、  
その和が 1 ~ 100 である、J は 1 ~ 100 の整  
数を表わす]

で表わされるエポキシ樹脂。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、エーテル基とビニル性2重結合を合  
わせ持つポリエーテル化合物のビニル性2重結合  
をエポキシ化剤を用いてエポキシ化することによ  
って られる縮環式エポキシ樹脂であって、かつ、  
末端に有価カルボン酸エステル構造を有する新規  
な縮環式エポキシ樹脂に関する。

さらに詳しくは、耐熱性、耐候性、耐水性が改



次に本発明について詳述する。

本発明の(1)式で表わされる新規なエポキシ樹脂において、Rは活性水素を有する有機化合物残基である。

その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1個のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセ

- 7 -

ロビルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトアロピオン酸あるいはメルカプトアロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトアロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトアロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトアロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンアン、セルロース、セルロースア

- 9 -

リン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カチコール、ヒロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、アロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

また、乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

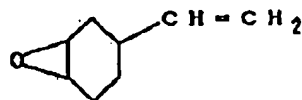
アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、ア

- 8 -

セテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリアルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリチトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、γ-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

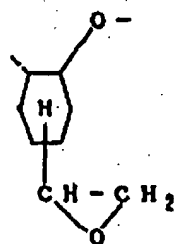
これら活性水素を有する化合物であればどのようなものでも用いることが出来、それら2種以上を混合して用いてもよい。



本発明の一般式(1)で表わされる新規なエポ

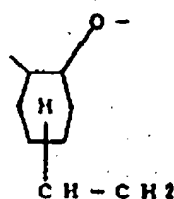
- 10 -

キシ基において、Xはその全てまたは一部が下記一般式(II)で表わされるエポキシ基を有するオキシシクロヘキサン 骨格で構成され、該骨格(II)が少なくとも1分子中に1個以上含まれることが必須である。



(II)

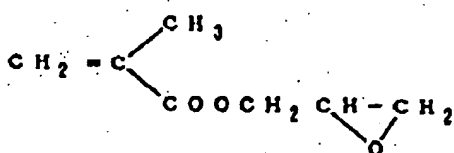
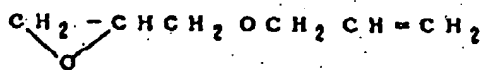
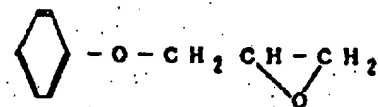
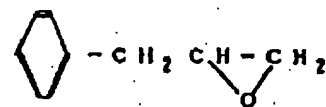
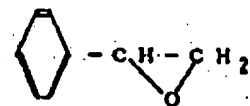
上記基本骨格(II)はブタジエンの二量化により得られる4-ビニルシクロヘキセンを部分エポキシ化した4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドが開環した下記骨格(III)



(III)

- 11 -

n = 2 ~ 25 で表わされる α-オレフィンエポキシド

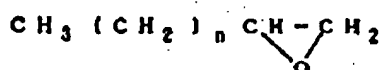
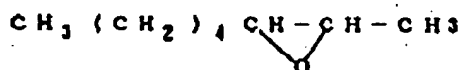
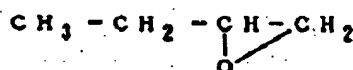
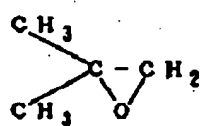


- 13 -

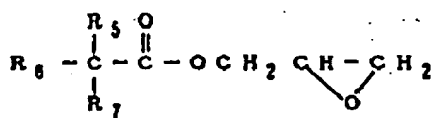
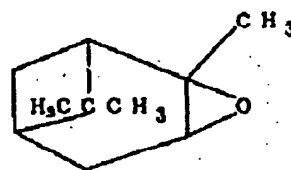
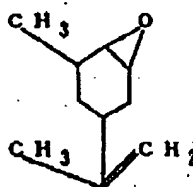
のビニル基をエポキシ化剤を用いてエポキシ化したものである。

一般式(I)において、Xは(III)単独の場合だけでなく、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド以外のエポキシ基を1個以上有するエポキシ化合物が開環した骨格を含んでいても差し支えない。エポキシ基を1個以上有する化合物は2種類以上使用しても良い。

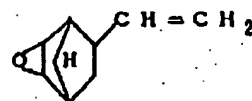
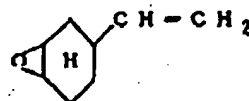
具体的には以下のような化合物が挙げられる。



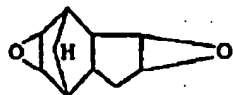
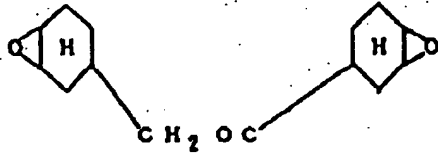
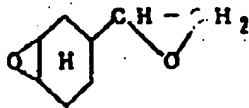
- 12 -



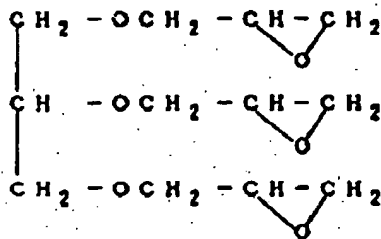
(R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> は C<sub>8</sub> ~ C<sub>11</sub> の tert-カルボン酸のエステル)



- 14 -



などの脂環系エポキシ樹脂



- 15 -

脂において、 $n_1, n_2, \dots, n_i$  は 0 または 1 ~ 100 の整数で、その和が 1 ~ 100 である。

$n_1, n_2, \dots, n_i$  の和が 100 を超えると分子量が高くなり過ぎて実際上は使用できるものとはならない。

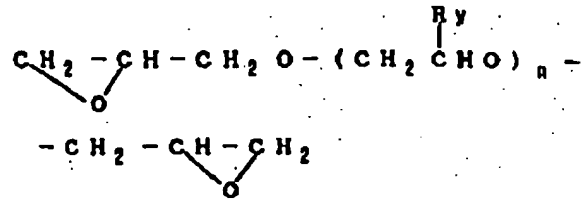
$i$  は一般式 (I) で表わされるエポキシ樹脂における R の前駆体である開始剤の活性水素を有する化合物の活性水素の数であり、1 ~ 100 の整数である。

一般式 (I) で表わされるエポキシ樹脂における Y はその全てまたは一部が有機カルボン酸エステル残基で構成され、少なくとも 1 分子中に 1 個以上の該残基を含むことが必須である。

有機カルボン酸エステル残基としては、辛酸、酢酸、プロピオン酸などのエステル残基を挙げることができる。

また、Y の一部が OH のままであっても良い。

さて、一般式 (I) で表わされる本発明のエポキシ樹脂を得るためには先ず、前記各種の活性水素を 1 個有する化合物とエポキシ基を 1 個以上有



(ただし、 $R^y$  は水素原子、アルキル基など) どのポリアルコールおよびポリグリコールのグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油などのポリオレフィン型エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル P-アミノフェノールなどのグリシジルアミン系樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル系樹脂、その他、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール P 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

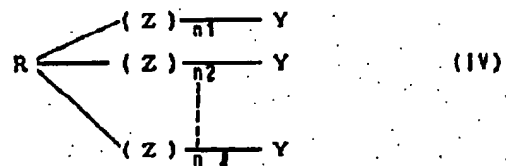
本発明の一般式 (I) で表わされるエポキシ樹脂

- 16 -

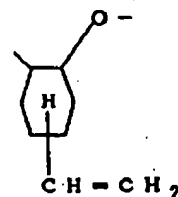
する化合物 (4-ビニルシクロヘキセン-1-オールキシドを含む) とを触媒存在下で反応させる。

この反応で得られる化合物は一般式 (I) で表わされるエポキシ樹脂の Y の部分が全て OH 基、X の部分の側鎖が全てビニル基であるポリエーテル化合物である。

即ち、以下の構造を有している。



「ただし、Z は



R、 $i$  および  $n_1, n_2, \dots, n_i$  は前記一般式 (I) の場合と同じである」

反応時に用いられる触媒としてはメチルアミン、

- 18 -

エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメタラート等のアルカリ金属類のアルコール類、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 等のアルカリ類、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に対して0.01~10%、好ましくは0.1~5%の範囲で使用することができる。

反応温度は-20~200℃、好ましくは0℃~120℃である。

反応は溶液を用いて行なうこともできる。

溶液としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メ

- 19 -

限上使用できるものとはならない。

また、エポキシ基を2個以上有する化合物を使用する時は4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドに対して50モル%以内になるように混合する。50モル%を超えるように混合すると分子量が高くなりすぎて実用上使用できるものとはならない。

次に、一般式(IV)で表わされるポリエーテル化合物の末端OH基のエステル化反応の部分について述べる。

エステル化剤としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸類およびその塩、塩化アセチル、塩化ベンゾイルなどのハロゲン化アミン類、無水酢酸、無水プロピオン酸などの有機カルボン酸無水物などを挙げることができる。

また、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類とのエステル交換反応を行なっても良い。

エステル化反応およびエステル交換反応の際、触媒は使用しなくても良いが、硫酸、トルエンスルホン酸などのプロトン酸、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、

- 21 -

ナリソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

反応に供する原料の仕込みモル比は以下の通りである。

開始剤である活性水素を有する化合物1モルに対して4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを1~100モル、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド以外のエポキシ基を1個以上有する化合物を99~0モルの範囲で混合して、エポキシ化合物の合計が100モル以下になるようにして反応させる。

エポキシ化合物の合計100モル中4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドが1モル以下の場合にはビニル基の含有量が少くなるため、シクロヘキサン骨格の特徴が出ない。

逆に、エポキシ化合物の合計が100モルを超えると活性水素を有する化合物の開始剤としての働きがなくなるうえ、分子量が高くなりすぎて突

- 20 -

などのルイス酸およびその錯塩、ピリジン、 $\text{NaOH}$ などの塩基類など通常用いられる触媒を使用することもできる。

触媒の使用量は種類によって異なるが、出発原料に対して10%以下、好ましくは5%以下である。

エステル化剤の種類と量、反応条件を測定することにより末端のOH基、カルボン酸エステル基の比率を調節することができるが、1分子中1つ以上のOH基をエステル化する必要がある。

エステル化反応およびエステル交換反応の温度は-20~200℃、好ましくは、0~200℃である。

反応をコントロールするために溶液を使用することもできる。

以上のようにして得られた末端OH基の一部をカルボン酸エステル化した一般式(IV)で表わされるポリエーテル化合物の側鎖のビニル基をエポキシ化することにより一般式(I)で表わされるエポキシ樹脂が得られる。

次に、エポキシ化反応の部分について述べる。

- 22 -

エポキシ化剤を作用させる場合、用い得るエポキシ化剤としては過酸類、およびハイドロパーオキサイド類をあげることができる。

過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息酸、トリフルオロ過酢酸などがある。

このうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキサイド類としては過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド等がある。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

例えば、過酸の場合、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキサイド類の場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を、過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果を得るこ

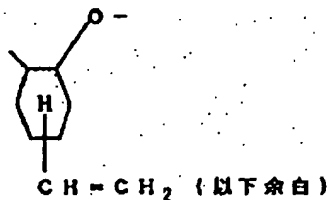
- 23 -

の目的に応じて変化させることができる。

エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。

ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合1～1.5倍モルが好ましい。

エポキシ化反応の条件によってオレフィン基のエポキシ化と同時に原料中の置換基



- 25 -

とができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば0～70℃が好ましい。

0℃以下では反応が遅く、70℃を超える温度では過酢酸の分解が生じる。

また、ハイドロパーオキサイドの1例であるターシャリブチルハイドロパーオキサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20℃～150℃が好ましい。

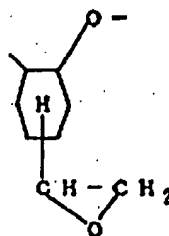
溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができる。

過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル化合物、ケトン化合物等を溶媒として用いることができる。

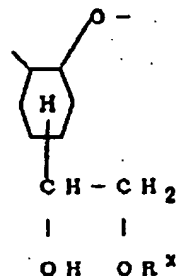
不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなど

- 24 -

や生成してくる



がエポキシ化剤と副反応を起こした結果、変性された置換基



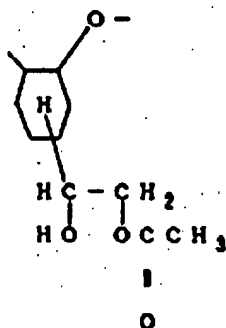
が生じ、目的化合物中に含まれてくる。

3 の混合物の生成比は混合比率、エポキシ化剤の種類、エポキシ化剤オレフィン結合のモル比、反応条件などによって定まる。

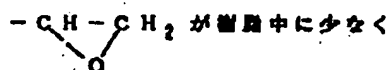
- 26 -



なお、実性された置換基はエポキシ化剤が過酢酸の場合、下のような構造のものが主であり、生成したエポキシ基と副生した酢酸から生じる。



一般式 (I) で表わされる本発明の脂環式エポキシ樹脂中の B に結合した置換基は以下のようになるのが好ましい。



とも 1 個以上含まれることが必須である。

反応の結果、得られる化合物、すなわち、本発明の一般式 (I) で表わされる脂環式エポキシ樹脂中の X は前記 3 種類の置換基の混合物となる。

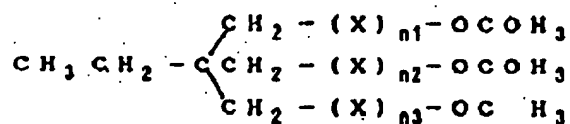
— 27 —

析したところトリメチロールプロパン、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドがほとんど消失していることを確認できた。

続いて、無水酢酸 9.7 g (0.95 モル) を加えて 80℃ で 3 時間加熱した。

続いて、純水で 3 回水洗を行ない、溶液を除去した。赤外線吸収スペクトル分析により末端の OH 基が消失していることを確認した後、過酢酸 3.23 g を酢酸エチル溶液として 50℃ に保持しながら 4 時間かけて滴下した。

純水で洗浄した後酢酸エチル層をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた化合物の構造をガスクロマトグラフィーおよび NMR を用いて分析した結果、以下の通りであった。



〔ただし、 $n1+n2+n3$  = 平均 1.5、X は以下のビニル基を有するオキシシクロヘキサン骨格

なお、上記エポキシ化反応を行なう際に用いるエポキシ化剤が過酢酸の場合、ビニル基に対する仕込みモル比を 0.1~2.0 好ましくは 0.5~1.5 にする。

0.1 以下ではエポキシ樹脂として十分な性能をもつものが得られず 2.0 以上の仕込みは意味がない。

このようにして合成したエポキシ化合物は樹脂等通常の化学工学的手段によって反応阻害から取り出すことができる。

次に実施例を挙げて本発明を説明する。

#### 〔実施例〕

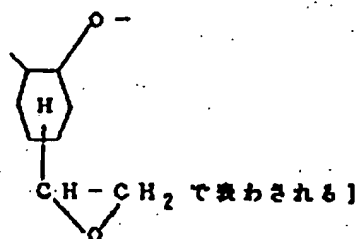
##### 〈合成例-1〉

トリメチロールプロパン 3.8 g (0.28 モル) と 4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド 5.27 g (4.25 モル) を混合し、続いて  $\text{BF}_3$  エーテラート 10% 酢酸エチル溶液 12.6 g を 4 時間かけて滴下し反応させた。

この時、滴下中系内は 50℃ に保った。

滴下終了後、ガスクロマトグラフィーにより分

— 28 —



##### 〈合成例-2〉

メタノール 3.2 g (1 モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド 3.27 g (3 モル)、無水酢酸 1.53 g (1.5 モル)、過酢酸 2.28 g (1 モル) を用いた以外は合成例-1 と同様にして対応するエポキシ樹脂を得た。

##### 〈合成例-3〉

エチレングリコール 6.2 g (1 モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド 2.48 g (2 モル)、無水酢酸 2.04 g (2 モル)、過酢酸 1.52 g (2 モル) を用いた以外は合成例-1 と同様にして対応するエポキシ樹脂を得た。

##### 〈合成例-4〉

トリメチロールプロパン 1.34 g (1 モル) と

— 30 —

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド3.27g(3モル)、無水酢酸367g(3.6モル)、過酢酸228g(3モル)を用いた以外は合成例-1と同様にして対応するエポキシ樹脂を得た。  
(比較合成例-1~4)

合成例-1~4における無水酢酸を用いた酸化反応を省略した以外は合成例-1と同様にして末端にOH基を有するエポキシ樹脂を得た。

合成例-1~4および比較合成例-1~4で得たエポキシ樹脂の軟化点と粘度を測定した結果を表-1に示す。

#### 「応用例」

(合成例-1)および(比較合成例-1)で得たエポキシ樹脂1.0当量にそれぞれフェノールノボラック型エポキシ樹脂(野榮化学:PSM-4300)1.0当量およびトリフェニルフォスフィン0.5%を表1に示す配合量で使用してエポキシ樹脂組成物を得た。これらのエポキシ樹脂組成物を粉砕後、150℃で30分間プレス成形してさらに200℃で2時間かけて硬化させた。

- 3.1 -

続いてプレッシャークッカーテスト(121℃、9.5%RH、144時間)を行ない、吸水率を測定したところ、比較例-1のエポキシ化合物では3.3%であったのに対して実施例-1のものは2.6%であった。

#### 【発明の効果】

このようにして合成した本発明のエポキシ樹脂は低粘度のグレードのものを製造することが可能であり、耐水性などに優れ、各種の用途に供することができる。

表-1

	実施例 (末端エステル化)	比較例 (末端OH基)
1	軟化点70℃	軟化点50℃
2	461cp	1060cp
3	68cp	2000cp
4	920cp	100000cp以上

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

- 3.2 -